

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-259282
(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl. C08L 27/06
// (C08L 27/06
C08L 25:14)

(21)Application number : 09-065717 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 19.03.1997 (72)Inventor : YOKOTA TORU

(54) VINYL CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, capable of simultaneously manifesting excellent fluidity, tensile strength and surface smoothness and useful for various high-speed forming or molding such as calender forming or extrusion molding by compounding a specific amount of an acrylic/X methacrylic ester- styrene-based copolymer oligomer.

SOLUTION: This composition comprises (A) 100 pts.wt. vinyl chloride based resin (preferably a vinyl chloride homopolymer) and (B) 0.1-15 pts.wt. (meth) acrylic ester-styrene copolymer oligomer [preferably a graft copolymer, containing (B1) an acrylic or a methacrylic ester component and (B2) a styrene component] at (70:30) to (10:99) weight ratio of the components B1:B2 and having \leq 100,000, especially 1,500-10,000 weight-average molecular weight according to a gel permeation chromatography].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-259282

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 27/06

C 0 8 L 27/06

// (C 0 8 L 27/06
25:14)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L. (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-65717

(22)出願日 平成9年(1997)3月19日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 横田 透

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信
越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 カレンダー成形、押出成形、射出成形、ブロー成形、真空成形、その他の高速成形で必要とされる、流動性、抗張力および表面平滑性に優れた成形品が得られる塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 この塩化ビニル系樹脂組成物は塩化ビニル系樹脂 100重量部と(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマー 0.1~15重量部とからなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化ビニル系樹脂100重量部と(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマー0.1~15重量部とからなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーが、グラフト重合物であって、(メタ)アクリル酸エステル成分とスチレン成分とを重量比で70:30~10:90の割合で含有し、かつG.P.C法による重量平均分子量が10万以下である請求項1記載の塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は流動性が高いため加工し易く、表面平滑性に優れた成形品が得られる塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】多くの塩化ビニル系樹脂では一般に硬質配合において平均重合度の高い方が抗張力、耐熱性等の物性の向上する成形品の得られることが知られている。しかし重合度が高くなるにつれて、カレンダー成形、押出成形、射出成形、プロー成形、真空成形、その他の高速成形で必要とされる流動性が低下し、得られる成形品の表面平滑性が欠けてくる。この対策として加工温度を上げる方法があるが、硬質配合系の塩化ビニル系樹脂で平均重合度が高い場合に、満足な流動性の得られる状態にまで温度条件を高めると、樹脂そのものが熱によって劣化し本来樹脂が持っている筈の物性が発揮されなくなる。

【0003】また成形加工性を改善するために重合度の低い樹脂を用いると、流動性は向上するものの耐衝撃性が低下するので、多量の耐衝撃性改質剤を添加しなければならず、その結果、耐熱性、抗張力等の物性が低下する原因となっていた。これらの理由により、塩化ビニル系樹脂の加工性の改善には加工助剤、可塑剤または滑剤を添加する方法が一般に採用されて来た。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法には、それぞれ次のような欠点があった。例えば、加工助剤の場合には、塩化ビニル系樹脂と融和性のよいポリマーをブレンドすることで加工性の向上を図るものであるが、高分子量のため溶融粘度が上り、流動性はあまり付与されない。可塑剤の場合には、これを添加することにより流動性が付与されるが、多量に添加すると耐熱性を低下させる欠点がある。滑剤の場合には、塩化ビニル系樹脂溶融体の内部でのポリマー間の摩擦を適度に減少させ、粘度を低下させ、流動性を向上させる作用を持っているが、高流動性を得るために多量に添加すると滑性過剰の状態になり、滑り過ぎて剪断がかからず十分な練りの効果が上がりず、物性を低下させてしまう欠点がある。このように、従来一般に採用されている方法には一

長一短があり、すべてを満足させるまでには至っていない。

【0005】したがって、本発明の目的は、カレンダー成形、押出成形、射出成形、プロー成形、真空成形、その他の高速成形で必要とされる、流動性、抗張力および表面平滑性に優れた成形品の得られる塩化ビニル系樹脂組成物を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の相反する性質である樹脂としての加工性(特に流動性と抗張力)と、これから得られる成形品の物性(特に抗張力)を同時に満足させるにはどうすればよいか鋭意検討した結果、塩化ビニル系樹脂100重量部と、(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマー0.1~15重量部とからなる塩化ビニル系樹脂組成物、とくには(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーが、グラフト重合物であって、(メタ)アクリル酸エステル成分とスチレン成分とを重量比で70:30~10:90の割合で含有し、かつG.P.C法による重量平均分子量が10万以下の塩化ビニル系樹脂組成物とすることで達成できることを見出し本発明を完成した。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を、塩化ビニル系樹脂と(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーとからなるものとしたのは、以下の理由による。

【0008】塩化ビニル系樹脂の粒子は加工時の剪断によって粒子内部の空隙が破壊され、小さな粒子単位を形成し、それが流動単位として作用する。塩化ビニル系樹脂に(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーを添加すると、流動単位の粒子の間に(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーが入り込み、粒子の周りを覆う。(メタ)アクリル酸エステルは塩化ビニル系樹脂と相溶性があるので、塩化ビニル系粒子界面側に存在し、相溶性の小さなスチレンは(メタ)アクリル酸エステルの外側に存在する。そのため粒子間摩擦が小さくなり流動性が向上すると考えられる。

【0009】この際、(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体の分子量が大きいと、塩化ビニル系粒子間に存在する(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体単位が大きくなり、塩化ビニル系粒子の周りを覆う割合が小さくなつて流動性向上効果が小さくなるので、(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体はG.P.C法による重量平均分子量で10万以下のオリゴマー、特には前記重量平均分子量で1,500~10,000であることが好ましい。

【0010】また、(メタ)アクリル酸エステル単位とスチレン単位とがランダムに共重合されているものは、流動性を発現させる効果が小さくなるので、この(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴ

マーはグラフト重合物であることが好ましい。

【0011】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物における(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーの添加量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、0.1～15重量部、好ましくは0.5～10重量部である。これが0.1重量部未満では上記流動性向上効果を発揮せず、15重量部を超えると他の物性が低下するようになる。

【0012】(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーはまた、(メタ)アクリル酸エステル成分とスチレン成分とを重量比で70:30～10:90の割合で含有するものが好ましい。共重合体中の(メタ)アクリル酸エステル成分が全体の70重量%を超えると、流動性が低下し、表面平滑性に優れた成形品が得られなくなり、スチレン成分が全体の90重量%を超えると、衝撃強度が低下するようになる。

【0013】この(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーにおいて適用できる(メタ)アクリル酸エステル単位には、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類が例示され、スチレン単位には、スチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジクロルスチレン等が例示される。

【0014】他方、本発明に用いられる塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニルホモポリマー、70重量%以上の塩化ビニル単量体と、これと共重合可能なビニル系単量体との共重合体またはこれとグラフト重合可能な重合体とのグラフト重合体などが例示されるが、これらの内では塩化ビニルホモポリマーが好ましい。

【0015】ここで、塩化ビニル単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類；塩化ビニリデン、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化プロピレン等のハロゲン化オレフィン類；酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のビニルエステル類；イソブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のアクリル系誘導体等が挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わせで用いられる。

【0016】また、塩化ビニル単量体とグラフト重合可能な重合体としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリウレタン、メチルメタクリレート・ブタジエ

ン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・ α -メチルスチレン共重合体、ポリブチルアクリレート、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリルゴム等が例示される。これらは上記塩化ビニル単量体と共に重合可能な不飽和基を1個以上有する単量体と併用してもよい。

【0017】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、上記成分に加えて多量の改質剤や充填剤を加えることで効果を高めることもできる。

10 【0018】このような改質剤としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、塩素化ポリエチレン、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリルゴム等の耐衝撃改良剤、アクリロニトリル・ブタジエン・ α -メチルスチレン共重合体、メチルメタクリレート・アクリル酸エステル共重合体、その他マレイミドを使用した共重合体等の耐熱改質剤が例示される。

20 【0019】充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドーソナイト等の炭酸塩；シリカ、ケイ藻土、酸化チタン等の酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の(亜)硫酸塩；タルク、クレー、マイカ、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩；カーボンブラック、グラファイト等の炭素化合物；その他鉄粉、銅粉等の無機化合物；木粉、殻繊維等の有機化合物；等が例示される。

30 【0020】このほか、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、塩化ビニル樹脂に一般に使用される、安定剤、安定助剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、発煙抑制剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を、本発明の目的を損なわない範囲で添加混合することができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらの記載に限定されるものではない。

40 【0022】(実験No.1～10)表1に示した配合で各成分を6インチロールを用いて170℃で10分間、0.6mmの厚みで混練した後、50tプレス(180℃)を使用してサンプルを作製し、流動性、引張試験、シャルピー衝撃試験および表面平滑性の測定を行い、得られた結果を表1に併記した。表中の成分の略符号の意味および試験方法の明細は下記の通りである。

【0023】(表中の成分の欄の略符号)

- ・TK-800(信越化学工業社製商品名、平均重合度800の塩化ビニル樹脂)
- ・TK-600(同前、平均重合度600の塩化ビニル樹脂)
- ・SBM-73(三洋化成社製商品名、アクリル酸エチル・スチレングラフト共重合体オリゴマー、アクリル酸エステル分:30重量%、スチレン分:70重量%、重量平均分

分子量: 3000)

- SBM-3700 (同前、メタクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマー、メタクリル酸エステル分: 70重量%、スチレン分: 30重量%、重量平均分子量: 3000)

- ST-95 (同前、ポリスチレンオリゴマー、重量平均分子量: 2500)

- スタイロン 666 (旭化成工業社製商品名、ポリスチレン)

- ブレンデックス 401 (宇部サイコン社製商品名、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体)

- C-223 (三菱レイヨン社製商品名、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体)

- TN-1000 (堺化学社製商品名、ジブチルすずマレート系安定剤)

- カルコール80 (花王社製商品名、ステアリルアルコール)

* 【0024】 (試験方法の明細)

- ・流動性: JIS K-7210に準拠、高化式フローテスター (島津製作所製商品名) 使用、荷重: 150kg/cm²、ノズル: 1mmφ × 10mm^L、昇温速度: 3°C/分、予熱温度: 150°C × 5分、流動性温度: 2mm³/秒のときの温度を表す。

- ・引張試験: JIS K-7113

- ・シャルピー衝撃試験: JIS K-7111

- ・表面平滑性: 目視および手触りにより観察した。
(評価基準)

- ◎…表面が非常にスベスベして平滑である。

- …表面がスベスベしている。

- △…表面に僅かだがザラザラがある。

- ×…表面がザラザラしている。

【0025】

【表1】

*

| 実験 No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | 本発明 | 比較例 | | | | | 本発明 | 比較例 | 本発明 | 比較例 |
| (成 分: 重量部) | | | | | | | | | | |
| 樹脂 TK-800 | 100 | 100 | — | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| TK-600 | — | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — |
| SBM-73 | 1 | — | — | 20 | — | — | 5 | — | — | — |
| SBM-3700 | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | — |
| ST-95 | — | — | — | — | 10 | — | — | — | — | — |
| スタイロン 666 | — | — | — | — | — | 5 | — | — | — | — |
| ブレンデックス 401 | — | — | — | — | — | — | — | — | 100 | 100 |
| C-223 | — | — | — | — | — | — | 10 | 10 | — | — |
| 添加剤 TN-1000 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| カルコール 80 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 流動性 (°C) | | | | | | | | | | |
| 引張試験 | 195 | 201 | 192 | 164 | 183 | 188 | 193 | 206 | 179 | 192 |
| 強度 (kg/mm ²) | 5.6 | 5.5 | 5.1 | 4.7 | 5.3 | 4.9 | 4.9 | 5.0 | 4.6 | 4.7 |
| 伸び (%) | 160 | 157 | 60 | 55 | 15 | 35 | 165 | 169 | 52 | 50 |
| シャルピー衝撃試験 (kg·cm/cm ²) | 3.3 | 3.2 | 2.8 | 1.9 | 2.2 | 2.4 | 132 | 135 | 9.0 | 10.0 |
| 表面平滑性 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |

【0026】表1より次の結果が分かった。

- 実験 No. 1 と No. 2との比較より、塩化ビニル系樹脂にアクリル酸エステル・スチレン共重合体オリゴマーを加えた本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は無添加のものに比べて流動性が向上し表面平滑性が良くなる。

- No. 2の重合度を下げる(No. 3)と流動性と表面平滑性は良くなるが、機械的強度が低下する。

- 共重合体オリゴマーの添加量が多くなった場合(No. 4)、共重合体オリゴマーの代わりにポリスチレンオリゴマー(No. 5)やポリスチレン(No. 6)を用いた場合も、流動性と表面平滑性は良くなるが、機械的強度が低

40 下する。

- 塩化ビニル系樹脂にABS やMBS を加えた組成物(No. 8、No. 10)に、共重合体オリゴマーを添加すると(No. 7、No. 9)、機械的強度が変わらずに流動性と表面平滑性が向上する。

【0027】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物によれば、カレンダー成形、押出成形、射出成形、ブロー成形、真空成形、その他の高速成形で必要とされる、流動性、抗張力および表面平滑性に優れた成形品を得ることができる。